

Министерство образования и науки РФ
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК 537.226.4

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке
_____ Кружаев В.В.
«___» _____ 2013

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.2.1.2.1 Плана реализации мероприятий
Программы развития УрФУ на 2013 год

по теме:

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ НАНОДОМЕННЫХ СТРУКТУР
ПРИ ПЕРЕКЛЮЧЕНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ
С ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ
ПРОТОННОГО ОБМЕНА, РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

(Заключительный)

Договор возмездного оказания услуг (выполнения работ, на создание произведения)
№ 2.1.2.1 / 17 от 27.05.2013 г.

Зав.кафедрой

(подпись, дата)

Германенко А.В.,
д.ф.-м.н., профессор

Научный руководитель

(подпись, дата)

Шур В.Я.,
д.ф.-м.н., профессор

Исполнитель

(подпись, дата)

Долбилов М.А.,
к.ф.-м.н., н.с.

Екатеринбург 2013

Реферат

Тема отчета: Исследование эволюции нанодоменных структур при переключении монокристаллов ниобата лития с поверхностным слоем, модифицированным методом протонного обмена, различной толщины.

Nanodomain structure evolution investigation during polarization reversal of lithium niobate monocrystals with modified surface layers by proton exchange with different thicknesses.

Авторы: Долбилов Михаил Александрович, Ушакова (Ангудович) Екатерина Сергеевна
Mikhail A. Dolbilov, Ekaterina S. Ushakova (Angudovich).

Аннотация

Целью работы является исследование эволюции формы микродоменов и формирования нанодоменных структур в ниобате лития с поверхностным слоем, модифицированным методом протонного обмена различной толщины.

Работа направлена на решение фундаментальных и прикладных проблем физики сегнетоэлектриков. Целью работы является экспериментальное исследование формирования и эволюции микро- и нанодоменных структур в неравновесных условиях, обусловленных неэффективным экранированием деполяризующих полей, реализуемых при переключении поляризации в монокристаллах ниобата лития с поверхностным слоем, модифицированным методом протонного обмена.

Исследование влияния поверхностных диэлектрических слоев на кинетику переключения поляризации имеет важное фундаментальное и прикладное значение. Изучение кинетики доменов в присутствии диэлектрических слоев важно для выяснения роли естественного поверхностного диэлектрического слоя в наблюдаемых закономерностях динамики доменов. С практической стороны, использование слоев с контролируемыми свойствами открывает дополнительные возможности для управления кинетикой и геометрией доменной структуры и разработки новых методов построения различных акустических, нелинейно-оптических и электро-оптических устройств с помощью доменной инженерии.

В качестве объекта исследования в данной работе используется ниобат лития LiNbO_3 , различные модификации которого на сегодняшний день являются наиболее востребованными материалами для построения большого класса устройств нелинейной оптики, в том числе с использованием подходов доменной инженерии. В работе будет исследован ниобат лития конгруэнтного состава (CLN). В качестве методики модификации поверхностного слоя CLN используется классическая техника создания волноводов – протонный обмен (PE), который позволяет создавать на поверхности

диэлектрические слои с хорошо контролируемыми параметрами (глубиной, формой профиля и поверхностной проводимостью). Сочетание важного для применений материала и разработанной методики модификации поверхности обуславливает актуальность проводимых исследований.

Основные результаты, полученные в ходе выполнения работы:

- Установлено, что увеличение порогового поля пропорционально толщине модифицированного слоя.
- Показано, что при переключении поляризации в растущем поле независимо от толщины РЕ-слоя кинетика доменной структуры начинается с появления и роста шестиугольных доменов;
- Установлено, что в образцах с толщиной модифицированного слоя 1,7 и 3,4 мкм наблюдается два типа эволюции доменных структур: 1) рост «широкой доменной границы» (wide domain boundary - WDB) в слабом и среднем поле и 2) формирование микро- и нанодоменных ансамблей в сильном поле.
- Обнаружено, что в образцах с толщиной модифицированного слоя 4,6 мкм реализуется дискретное переключение, и формируются паутинообразные доменные структуры, состоящие из изолированных доменов.
- Показано, что полевые зависимости скорости распространения фронта нанодоменов могут быть аппроксимированы активационной зависимостью с полем активации $E_a = 3,3 \pm 0,1$ кВ/мм.

Место выполнения работы. Работа выполнена в лаборатории сегнетоэлектриков НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н.Ельцина на оборудовании Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» ИЕН УрФУ.

Ключевые слова: ниобат лития, нелинейная оптика, протонный обмен, волноводные структуры, нанодоменные структуры, нанотехнологии

Lithium niobate, nonlinear optics, proton exchange, waveguides, nanodomain structures, nanotechnology

Основные результаты работы были представлены в статье, опубликованной в международном реферируемом журнале, и в тезисах международных конференций:

1. **M.A. Dolbilov**, V.Ya. Shur, E.V. Shishkina, E.S. Angudovich, A.D. Ushakov, P. Baldi, and M.P. De Micheli, Formation of Nanodomain Structure in Front of the Moving Domain Wall

- in Lithium Niobate Single Crystal Modified by Proton Exchange, *Ferroelectrics*, 2013, V.442, pp. 82-91.
2. V.Ya. Shur, V.A. Shikhova, **M.A. Dolbilov**, P.S. Zelenovskiy, M.M. Neradovskiy, D.V. Pelegov, L.I. Ivleva and J. Dec, Formation of Self-Assembled Nanodomain Structures in Single Crystals of Uniaxial Ferroelectrics Lithium Niobate, Lithium Tantalate and Strontium-Barium Niobate, Abstract book of Joint meeting of China-Russia Workshop on Dielectric and Ferroelectric Materials & International Workshop on High-Performance Piezo-/Ferroelectric Single Crystals, May 17-19, 2013, Xian, China, p. 73
 3. **M. Dolbilov**, V. Shur, E. Shishkina, E. Angudovich, A. Ushakov, P. Baldi, M. P. De Micheli, E. Quillier, Formation of Nanodomain Structure in Front of Moving Domain Wall in Proton Exchanged Lithium Niobate, Abstracts of 2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium, Prague, Czech Republic, July 21-25, 2013, p. ISAF-P1A-4
 4. **M.A. Dolbilov**, V.Ya. Shur, E.V. Shishkina, E.S. Angudovich, A.D. Ushakov, P.S. Zelenovskiy, E. Quillier, P. Baldi, and M.P. De Micheli, Formation and Evolution of the Nanodomain Structures in Proton Exchanged Lithium Niobate, Abstracts of 13th International Meeting on Ferroelectricity, Krakow, Poland, September 2-6, 2013, pp. 307-308.

Оглавление

Обозначения и сокращения	6
Введение	7
Основная часть	8
1. Литературный обзор	8
1.1. Доменная структура сегнетоэлектриков	8
1.1.1. Стадии эволюции доменной структуры	8
1.1.2. Коррелированное зародышеобразование	9
1.1.3. Доменные ансамбли. Паутинообразная доменная структура.	9
1.1.4. Процесс переключения поляризации	11
1.1.5. Экранирование деполяризующих полей в сегнетоэлектриках	12
1.2. Метод протонного обмена	13
1.3. Методы визуализации доменной структуры	14
1.3.1. Оптическая микроскопия	14
1.3.2. Сканирующая лазерная конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния	15
1.4. Эволюция доменной структуры	16
2. Постановка задачи работы	18
3. Методика эксперимента	19
3.1. Исследуемые образцы	19
3.1.1. Свойства конгруэнтного ниобата лития	19
3.1.2. Метод протонного обмена	19
3.2. Экспериментальная установка	20
3.3. Визуализация доменной структуры	21
4. Результаты и их обсуждение	22
4.1. Определение порогового поля	22
4.2. Эволюция доменной структуры в постоянном поле в ниобате лития с толщиной РЕ-слоя 1,7 мкм	23
4.2.1. Переключение в слабом поле	23
4.2.2. Переключение в среднем поле	25
4.2.3. Переключение в сильном поле	28
4.3. Эволюция доменной структуры в постоянном поле в ниобате лития с толщиной РЕ-слоя 3,4 мкм	30
4.3.1. Переключение в слабом поле	31
4.3.2. Переключение в сильном поле	32
4.3.3. Переключение в среднем поле	34
4.4. Эволюция доменных структур в ниобате лития с толщиной РЕ-слоя 4,6 мкм	35
4.4.1. Переключение в среднем поле	36
4.4.2. Переключение в сильном поле	36
Выводы	39
Список использованных источников и литературы	40

Обозначения и сокращения

ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума;

ε_b – диэлектрическая проницаемость в объеме сегнетоэлектрика;

BL – бензоат лития ($C_6H_5-COOLi$);

CCD – Charge-Coupled Device - прибор с зарядовой связью ПЗС;

CLN – конгруэнтный ниобат лития;

CLN-PE - конгруэнтный ниобат лития, модифицированный методом протонного обмена;

E_{dep} – деполяризующее поле;

E_{ex} – внешнее электрическое поле;

E_{loc} – локальное поле;

E_s – поле переключения;

E_{scr} – поле экранирования;

E_{th} – пороговое поле;

$\Delta E = E_{ex} - E_{th}$;

LN или SLT– стехиометрический ниобат лития ($LiNbO_3$);

LT или SLT - стехиометрический танталат лития;

PE – Proton Exchange – протонный обмен

PGO – германат свинца ($Pb_5Ge_3O_{11}$);

P_s – спонтанная поляризация;

T_c – температура Кюри;

U_1 или U_2 – приложенное электрическое поле;

U_d или U_{dep} – деполяризующая энергия;

U_w – энергия доменных стенок;

V_{Y^+} или V_{Y^-} - скорость WDB в Y^+ направлении или в Y^- направлении;

WDB – Wide Domain Boundary – широкая доменная граница (нанодоменный ансамбль)

W – ширина WDB;

ДС – доменная структура;

КР – комбинационное рассеяние;

ПК – персональный компьютер;

СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия;

КМКР – сканирующая лазерная конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния;

Введение

В настоящее время проводится активное исследование сегнетоэлектрических материалов, благодаря их широкому применению в различных областях техники. Интерес к сегнетоэлектрикам обусловлен наличием у них рекордных пьезо- и пироэлектрических, нелинейно-оптических, диэлектрических и ряда других важных для применения характеристик.

Существование доменной структуры в сегнетоэлектриках также открывает уникальные возможности управления различными характеристиками кристаллов за счет создания в них определенной стабильной микро- и нанодоменной структуры (доменная инженерия).

Одним из наиболее востребованных сегнетоэлектрических кристаллов является ниобат лития LiNbO_3 (LN), который широко используется в электрооптических, нелинейно-оптических и акустических устройствах. Кроме того, LN является базовым материалом интегральной оптики.

Одно из актуальных направлений физики сегнетоэлектриков - доменная инженерия, целью которой является создание доменных структур с контролируемой геометрией для интегрально-оптических устройств.

Исследование эволюции формы микродоменов и формирования нанодоменных структур в ниобате лития с модифицированным поверхностным слоем контролируемой толщины, позволит существенно развить методы доменной инженерии.

Основная часть

1. Литературный обзор

1.1. Доменная структура сегнетоэлектриков

Сегнетоэлектрики — это материалы, имеющие в определенном интервале температур спонтанную поляризацию. Сегнетоэлектрики отличаются от пьезоэлектриков тем, что при определённой температуре (так называемой диэлектрической точке Кюри) их кристаллическая модификация меняется и спонтанная поляризация пропадает.

Спонтанная поляризация P_s , ориентированная в двух или нескольких направлениях, может быть изменена под действием электрического поля. По количеству кристаллографических осей, вдоль которых может быть ориентирован вектор спонтанной поляризации, сегнетоэлектрики делятся на одноосные и многоосные.

В сегнетоэлектрической фазе кристалл обычно состоит из *доменов* — областей с одинаковым направлением спонтанной поляризации, разделенных *доменными стенками*. Доменная стенка представляет собой область, внутри которой вектор поляризации изменяет направление.

1.1.1. Стадии эволюции доменной структуры

Наблюдаемые изменения 180° доменной структуры сегнетоэлектриков при полном переключении поляризации из исходного монодоменного состояния в результате приложения внешнего электрического поля можно разделить на следующие основные стадии [1] (см. рисунок 1.1): зародышеобразование — возникновение новых доменов, прямое прорастание доменов в направлении полярной оси, увеличение размеров доменов за счет бокового движения 180° доменных стенок [2], коалесценция (слияние) доменов и самопроизвольное обратное переключение.

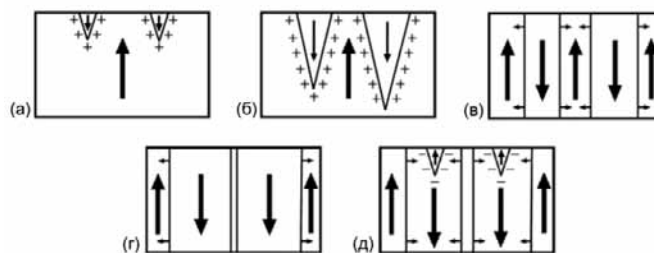


Рисунок 1.1 - Основные стадии эволюции доменной структуры сегнетоэлектриков под действием внешнего электрического поля: (а) зародышеобразование, (б) прямое прорастание, (в) боковой рост, (г) коалесценция, (д) самопроизвольное обратное переключение.

Стадия самопроизвольного обратного переключения наблюдается после выключения внешнего электрического поля. Оно приводит к частичному или полному восстановлению первоначальной доменной структуры. Эта стадия исследована недостаточно полно.

Первые три стадии являются индивидуальными стадиями эволюции отдельного изолированного домена, в то время как последняя стадия относится к совместному развитию нескольких доменов. Таким образом, стадии могут происходить в различные моменты времени для разных доменов, например, разрастание одних доменов может сопровождаться одновременным зародышеобразованием и прорастанием других.

1.1.2. Коррелированное зародышеобразование

Эволюция доменных структур в сильнонеравновесных условиях осуществляется за счет процесса дискретного переключения. Данный тип кинетики кардинально отличается от классического процесса бокового движения доменной стенки. Отличие от классического движения заключается в том, что зародыши – «ступени» - не сливаются со стенкой, а возникают и продолжают существовать на определенном расстоянии от нее [3].

Ранее в образцах германата свинца $Pb_5Ge_3O_{11}$ (PGO) был обнаружен следующий эффект: если к образцу прикладывать импульсные сверхсильные поля (больше 15 кВ/см), динамика доменной структуры представляет собой преимущественно боковое движение доменных стенок. Однако детальное рассмотрение показывает, что механизм движения доменных стенок в этом случае оказывается качественно иным по сравнению со случаем слабых полей. Оказалось, что при приложении поля вблизи доменной стенки возникает большое количество новых доменов (зародышей), которые образуют своеобразную цепь. Возникшие домены разрастаются и сливаются с исходным доменом, после чего вновь возникает цепь. Такой процесс многократно воспроизводится, что приводит к макроскопическому передвижению доменной стенки [4]. Эффект образования новых доменов на некотором расстоянии от доменных стенок был назван коррелированным зародышеобразованием.

1.1.3. Доменные ансамбли. Паутинообразная доменная структура.

Доменные ансамбли – самоорганизованная система изолированных доменов, образованная вследствие эффекта коррелированного зародышеобразования.

В стехиометрическом танталате лития, покрытым толстым слоем диэлектрика (фоторезист толщиной около 2 мкм), наблюдалось дискретное переключение [5]. Полученная структура напоминает паутину (см. рисунок 1.2).

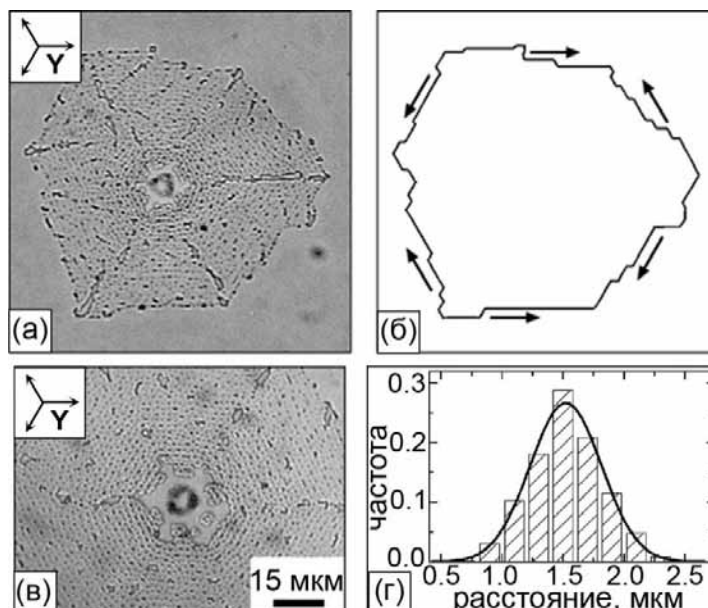


Рисунок 1.2 - Паутинообразная доменная структура, образующаяся под слоем фоторезиста при переключении в кристаллах SLT. (а), (в) Оптические изображения после селективного химического травления; (б) Схематическое изображение границы ансамбля изолированных микродоменов; (г) Гистограмма распределения расстояний между соседними доменами [5]

Переключение начинается с образования шестиугольного зародыша около отверстия в диэлектрическом слое. Затем наблюдалось формирование и рост квазирегулярной самоорганизованной структуры, состоящей из изолированных микродоменов. Данная структура находится на Z+ поверхности. Таким образом, изолированные домены не являются сквозными.

В эксперименте наблюдалось формирование «ступеней» (состоящих из изолированных доменов) на этой стенке, а также их рост вдоль стенки (границы ансамбля). Граница переключаемой области, как и в случае роста изолированного домена, представляла собой правильный шестиугольник, стороны которого были строго ориентированы вдоль кристаллофизических направлений. Даже в случае более сложного процесса, когда переключение начиналось на двух соседних отверстиях в диэлектрическом слое, рост квазирегулярного ансамбля напоминал рост обычного домена. Слияние двух растущих ансамблей приводило к формированию полигона с вогнутыми сторонами.

Из статистического анализа данных видно, что среднее расстояние между изолированными доменами равно 1,5 мкм, что близко к толщине искусственного

диэлектрического слоя. Подобная зависимость, предсказываемая в рамках излагаемого кинетического подхода, открывает возможность экспериментального измерения эффективной толщины диэлектрического зазора путем измерения среднего периода квазирегулярных структур, растущих при «сверхбыстром» переключении.

1.1.4. Процесс переключения поляризации

Процесс переключения поляризации в сегнетоэлектрике под действием внешнего электрического поля может быть рассмотрен как аналог фазового превращения первого рода. При этом эволюция доменной структуры аналогична кинетике роста новой фазы.

Кинетика таких превращений исследована для роста кристаллов из расплава, где движущей силой является величина пересыщения жидкой фазы на фронте кристаллизации. Движение фазовой границы при различных степенях пересыщения качественно различно. Сильная степень пересыщения обеспечивает образование двумерных зародышей на фазовой границе, что приводит к изотропному и бесформенному росту кристалла. При слабой степени пересыщения образование двумерных зародышей затрудняется, и рост новой фазы происходит за счет одномерного зародышеобразования на ступенях фазовой границы, что приводит к послойному росту правильно ограненных кристаллов.

Подобные особенности наблюдаются и при росте сегнетоэлектрических доменов в слабых и сильных электрических полях. Для переключения поляризации в сегнетоэлектриках движущей силой (аналогом степени пересыщения) является полярная проекция напряженности локального электрического поля. В общем случае локальное поле E_{loc} определяется соотношением:

$$E_{loc}(r, t) = E_{ex}(r, t) + E_{dep}(r, t) + E_{scr}(r, t) \quad (1.1)$$

где E_{ex} – внешнее электрическое поле, E_{dep} – деполяризующее поле, E_{scr} – поле экранирования.

Пространственное распределение внешнего поля определяется геометрией электродов, а его зависимость от времени формой импульса переключения. В большинстве случаев в эксперименте используются сплошные электроды и прямоугольные импульсы внешнего поля, тогда $E_{ex}(r, t) = const$ за время импульса. Пространственное распределение деполяризующего поля определяется геометрией доменной структуры, а его эволюция во времени – кинетикой доменов. Процессы экранирования приводят к локальной компенсации поля внутри кристалла за характерное время, определяемое конкретным механизмом экранирования. Для адекватного описания

движения доменных стенок необходимо определить локальное поле на стенке, которое является движущей силой переключения и зависит от кинетики переключения и экранирования.

1.1.5. Экранирование деполяризующих полей в сегнетоэлектриках

Для правильного понимания процессов, происходящих в сегнетоэлектрике при переключении поляризации под воздействием внешнего электрического поля, необходимо принять во внимание наличие эффектов экранирования [6]. Простая оценка величины деполяризующего поля E_{dep} , создаваемого связанными зарядами в монокристаллическом образце одноосного сегнетоэлектрика, вырезанного перпендикулярно полярной оси, может быть сделана по следующей формуле:

$$E_{dep} = \frac{P_s}{\epsilon_b \epsilon_c} \quad (1.2)$$

где ϵ_b – диэлектрическая проницаемость в объеме сегнетоэлектрика, ϵ_o – диэлектрическая проницаемость вакуума.

Для ниобата лития LiNbO_3 (LN) эта оценка дает гигантскую величину E_{dep} порядка 10^4 кВ/см. Очевидно, что такие электрические поля не могут существовать стабильно в сегнетоэлектрике, поскольку иначе энергия такого электростатического поля превысила бы энергетический выигрыш сегнетоэлектрического упорядочения, что делало бы невозможным переход в сегнетоэлектрическое состояние [1]. Конечно, приведенная оценка сделана для монокристаллического состояния, а в поликристаллическом образце средняя по объему величина E_{dep} должна быть существенно меньше. Однако, существует множество экспериментальных свидетельств тому, что сегнетоэлектрики, в том числе и LN, могут находиться в монокристаллическом состоянии сколь угодно долго. Таким образом, должна существовать возможность экранировать (компенсировать) деполяризующее поле.

Известно несколько механизмов экранировки деполяризующего поля, которые могут быть выделены в две группы: внешнее и объемное экранирование.

Внешнее экранирование происходит из-за перераспределения зарядов во внешней среде. При отсутствии электродов внешнее экранирование сегнетоэлектрика может осуществляться за счет адсорбции ионов или других заряженных частиц на полярных гранях, а в вакууме – за счет эмиссии электронов с полярной поверхности. В сегнетоэлектрике внешнее экранирование осуществляется за счет перераспределения зарядов между электродами. При наличии внешней цепи этот процесс сопровождается протеканием тока переключения. При наличии в сегнетоэлектрике диэлектрического

зазора процесс внешнего экранирования не может полностью скомпенсировать деполяризующее поле.

В сегнетоэлектрике присутствуют долгоживущие, медленно релаксирующие внутренние поля - это является общим свойством, присущим процессу переключения. Происхождение этих полей обусловлено как дефектностью кристалла, так и формированием объемных зарядов. Поля, которые формируются и распадаются в течение самого процесса переключения, представляют особый интерес. Присутствие данных полей приводит к пространственной и временной неоднородности условий переключения и таким образом оказывает существенное влияние на кинетику доменной структуры.

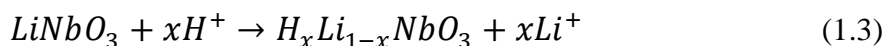
Объемное экранирование является единственной возможностью скомпенсировать остаточное деполяризующее поле. Обычно рассматриваются три группы механизмов объемного экранирования:

1. формирование объемных зарядов, за счет перераспределения собственных носителей заряда в объеме сегнетоэлектрика;
2. переориентация дипольных дефектов;
3. инжекция носителей заряда из электродов через диэлектрический зазор.

Наиболее быстро проходит внешнее экранирование, при котором образование компенсирующего заряда происходит только на полярных срезах кристалла. После завершения внешнего экранирования компенсация остаточного деполяризующего поля в объеме кристалла возможна лишь путем медленного объемного экранирования.

1.2. Метод протонного обмена

Данный метод используется для модификации поверхности LN кристаллов с целью создания оптических волноводов. Метод заключается в выдерживании кристаллов LN в кислотной среде (бензоат лития) при повышенной температуре. Поскольку подвижность ионов лития достаточно высока, они частично замещаются протонами H^+ ионов кислоты.



где x – степень замещения.

Кристаллическая фаза $H_xLi_{1-x}NbO_3$, образующаяся на поверхности, обладает свойствами, отличными от объема. Например, этот поверхностный слой не обладает нелинейными оптическими свойствами, характерными для сегнетоэлектрических кристаллов LN.

В LN ионы лития смещаются в антисимметричные положения относительно кислородных плоскостей. Из-за большого ионного радиуса этих ионов, они не могут проникать внутрь кислородных октаэдров. Когда же ионы лития замещаются протонами, проникновение внутрь октаэдров становится возможным. Благодаря методу протонного обмена можно получать искусственный диэлектрический зазор, толщина которого достигает 5 мкм.

Технология протонного обмена обладает значительными преимуществами по сравнению с другими методами формирования волноводов в кристаллах LN за счет своей простоты, большого изменения показателя преломления и возможности использования дополнительных операций для управления свойствами волноводов. На основе волноводов, созданных методом протонного обмена, реализованы интегрально-оптические элементы: модуляторы, интерферометры, спектроанализаторы, волноводные гироскопы и другие [7].

1.3. Методы визуализации доменной структуры

1.3.1. Оптическая микроскопия

Оптический метод визуализации доменных структур является одним из самых распространенных и информативных методов, применяемых при непосредственном исследовании процесса переключения спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках. Это обусловлено целым рядом причин: оптические методы являются бесконтактными, неразрушающими, локальными, они позволяют следить за эволюцией доменной структуры в режиме реального времени с высоким разрешением по времени, исследовать чрезвычайно быстрые процессы переключения, на них не сказывается влияние температуры, а некоторые оптические методы позволяют визуализировать доменную структуру в объеме кристалла и получать трехмерные изображения.

Суть метода заключается в получении оптического контраста самих доменов или доменных стенок. Это представляется возможным благодаря следующим явлениям: двулучепреломлению [1] и электрооптическому эффекту. При прохождении линейно поляризованного света, распространяющегося вдоль полярной оси через оптически активный кристалл, плоскость поляризации поворачивается в различном направлении в доменах разного знака. При наблюдении в скрещенных поляризаторах проявляется контраст доменных стенок, а при повороте анализатора на угол соответствующий вращательной способности кристалла домены с одной поляризацией выглядят светлыми, а с противоположной – темными. В оптически одноосных кристаллах показатели

преломления для света, поляризованного вдоль и перпендикулярно оптической оси, различны (двулучепреломление).

1.3.2. Сканирующая лазерная конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния

Одной из современных методик, развиваемых в последнее время для исследования наноматериалов, является сканирующая лазерная конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния света (КМКР) [8]. Метод оказывается исключительно чувствительным как к химическому составу материалов, так и к их структурному состоянию.

Конфокальный микроскоп отличается от оптического микроскопа тем, что изображение строится путем поточечного сканирования при движении образца или перестройки оптической системы. Контрастности изображения увеличивается за счет использования точечного отверстия (pinhole), которое отсекает оптические лучи, приходящие не из фокальной плоскости объектива. Наблюдение за изменением спектров комбинационного рассеяния позволяет визуализировать доменную структуру и на поверхности, и в объеме. При этом пространственное разрешение ~ 300 нм

В работе [8] рассчитано, что наиболее чувствительными пиками, несущими информацию о разупорядочении кристаллической решетки, являются колебания типов $E(TO_1)$, $E(TO_8)$ и $A_1(LO_4)$. Вблизи доменных стенок в ниобате лития происходит изменение интенсивности низкочастотной линии $E(TO_1)$ и двух высокочастотных линий $E(TO_8)$ и $A_1(LO_4)$. Положение спектральных линий определяется силами химических связей между ионами кристалла, массами ионов и типом кристаллической решетки, поэтому изменение параметров кристаллической решетки приводит к смещению линий, а разупорядочение приводит к увеличению их полуширины. Таким образом, чувствительность колебательных спектров к различным дефектам кристаллической решетки позволяет использовать этот метод для измерения пространственного распределения неоднородностей кристалла, в том числе и механических напряжений в окрестностях доменных стенок сегнетоэлектрика. Механические напряжения кристаллической решетки в области доменной стенки приводят к существенному отличию значений данных параметров для соседних от стенки областей.

Исключительная привлекательность данного метода заключается в возможности визуализировать ДС с субмикронным пространственным разрешением в объеме кристалла даже под модифицированной поверхностью.

Для исследования спектров КР с высоким пространственным разрешением использовались спектрометры, объединенные с конфокальным оптическим микроскопом (см. рисунок 1.3).

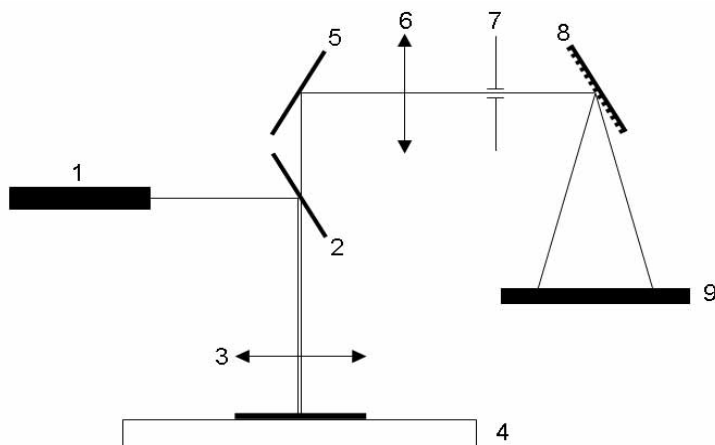


Рисунок 1.3 - Принципиальная схема спектрометра КР. Обозначения: 1-лазер; 2-фильтр; 3-объектив; 4-моторизованный предметный столик с образцом; 5-зеркало; 6-линза; 7-конфокальное отверстие; 8-дифракционная решетка; 9-CCD камера

Принцип действия спектрометра КР заключается в следующем: луч лазера 1 фокусируется при помощи объектива 3 на поверхность образца, закрепленного на моторизованном предметном столике 4. Переизлученный образцом свет собирается тем же объективом 3 и направляется на оптический полосно-заграждающий фильтр (notch-фильтр), который из всего частотного диапазона попадающего на него оптического излучения задерживает только ту часть, которая соответствует частоте излучения лазера 1. Таким образом, наиболее интенсивная часть спектра (рэлеевское рассеяние), маскирующая в обычных условиях излучение комбинационного рассеяния, оказывается удаленной. Оставшееся оптическое излучение, фокусируется с помощью линзы 6 на конфокальное отверстие 7. Конфокальное отверстие позволяет обрезать фоновое излучение, идущее из глубины образца, т.е. тот свет, который не попадает на фокальную плоскость объектива 3. Это позволяет значительно повысить пространственное разрешение метода. После этого, излучение раскладывается в спектр при помощи дифракционной решетки 8 и детектируется CCD камерой 9 [4]

1.4. Эволюция доменной структуры

В CLN-PE переключение может начаться не только под краями электродов, как у чистого CLN, но и в центре переключаемой области.

Доменные стенки двигаются плавно, без скачков, и при этом существенно отклоняются от Υ кристаллографических направлений. Переддвигающейся доменной стенкой формируется область, заполненная нанодоменами. Это происходит за счет эффекта коррелированного зародышеобразования. Генерации ступеней при коалесценции с нанодоменами приводит к перемещению доменной стенки. Благодаря этому, в процессе переключения поляризации отсутствует эффект взаимодействия с центрами пиннинга. Соответственно форма тока в данном случае плавная, не содержит выраженных пиков, характерных для обычного CLN.

Важно отметить, что в CLN-PE переключение происходит не полностью. В местах сближения доменных стенок наблюдаются остаточные домены, играющие роль центров зародышеобразования при последующем переключении. После каждого переключения увеличивается количество остаточных доменов [9].

2. Постановка задачи работы

При выполнении выпускной работы были поставлены следующие задачи:

1. Определить значения пороговых полей для ниобата лития с разной толщиной модифицированного поверхностного слоя, полученного методом протонного обмена.
2. Исследовать изменение формы растущих изолированных доменов при переключении в растущем поле.
3. Исследовать особенности кинетики доменной структуры в ниобате лития с разной толщиной модифицированного слоя при переключении поляризации в постоянном поле.
4. Измерить полевые зависимости скорости роста доменной структуры в ниобате лития с разной толщиной модифицированного слоя.

3. Методика эксперимента

3.1. *Исследуемые образцы*

Исследуемый конгруэнтный ниобат лития (CLN) был изготовлен фирмой Crystal Technology, США. Монокристаллы выращивались по методу Чохральского вытягиванием из расплава в направлении полярной оси. Пластины диаметром 76 мм и толщиной 0,5 мм были вырезаны перпендикулярно полярной оси. Пластина распиливалась на образцы размерами 15x10 мм².

3.1.1. **Свойства конгруэнтного ниобата лития**

Открытие сегнетоэлектрических свойств конгруэнтного ниобата лития LiNbO_3 (CLN) было сделано Маттасом и Ремейкой [10] на основе наблюдения петель диэлектрического гистерезиса. Класс симметрии – C_{3v} . Температурой Кюри достаточно высока: $T_c \approx 1210^\circ\text{C}$ [11], температура плавления – 1260°C [12]. CLN при комнатной температуре обладает сильно искаженной структурой перовскита, а при температурах выше точки Кюри перовскитовой. В соответствии с изменением симметрии при фазовом переходе $\bar{3}m \rightarrow 3m$ в кристаллах CLN возможны только 180° антипараллельные домены. При фазовом переходе происходит смещение подрешеток положительных ионов лития и ниобия относительно подрешетки анионов кислорода. Направление смещения катионов определяет направление вектора спонтанной поляризации в сегнетофазе. Величина спонтанной поляризации CLN составляет по данным работы [13] 78 ± 2 мкКл/см². При комнатной температуре в CLN коэрцитивное поле составляет 210 кВ/см. Однако наблюдается сильная зависимость от температуры, по данным работы [12] при 130°C коэрцитивное поле составляет 80 кВ/см и при 170°C – 60 кВ/см. Химический состав ниобата лития описывается формулой LiNbO_3 . Реальные монокристаллы заметно отклоняются от стехиометрического состава без изменения структуры и выделения другой фазы.

3.1.2. **Метод протонного обмена**

В ниобате лития процесс протонного обмена (proton exchange, PE) заключается в частичном замещении атомов лития Li^+ на поверхности кристалла на атомы водорода H^+ и может быть описан формулой (1.3), при этом образованный комплекс HNbO_3 является полностью несегнетоэлектрическим. В качестве источника протонов используются расплавы кислот, устойчивых при высоких температурах (около 300°C). В последнее время предложены и разработаны как органические, так и неорганические кислоты с

подходящими свойствами. Среди органических кислот используются олеиновая, октановая, стеариновая, толуиновая, лимонная, лауриновая и миристиновая [7]. Эти кислоты являются не токсичными, не коррозионными и безопасны в использовании.

Таблица 3.1 – Значения толщины РЕ-слоя, времени выдержки в кислотной среде и процент бензоата лития в трех исследуемых образцах

№ образца	Толщина РЕ-слоя, мкм	Время, мин	BL, %
1	1,7	195	1
2	3,4	100	0
3	4,6	230	0

Протонный обмен проводился с использованием бензойной кислоты с разной концентрацией бензоата лития. Варьируя время выдержки образца в кислоте, были получены различные толщины модифицированных слоев (см. таблицу 3.1). Образцы были изготовлены в университете Ниццы София-Антиполис, Ницца, Франция при непосредственном участии одного из авторов.

3.2. Экспериментальная установка

Для исследования кинетики доменной структуры сегнетоэлектриков использовалась экспериментальная установка на основе поляризационного микроскопа (см. рисунок 3.1), позволяющая проводить комплексные исследования процессов переключения поляризации в сегнетоэлектриках. Непосредственно в процессе переключения проводится запись мгновенных доменных конфигураций сегнетоэлектрика и одновременная регистрация токов переключения поляризации.

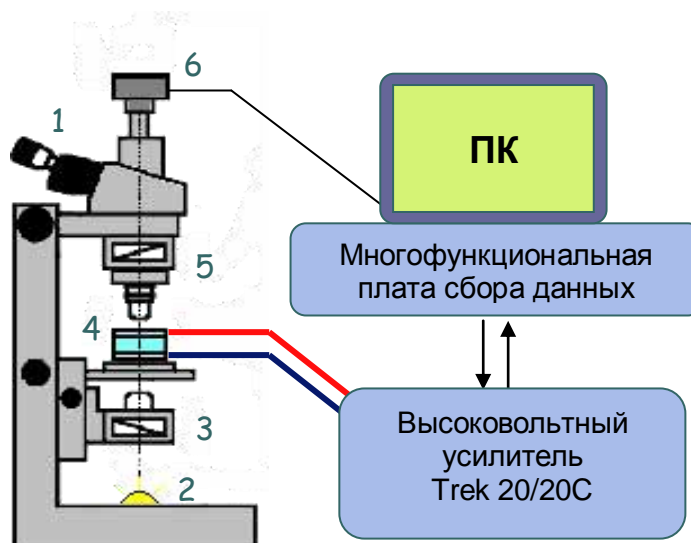


Рисунок 3.1 - Экспериментальная установка для визуализации кинетики доменной структуры: 1 - поляризационный микроскоп, 2 - источник света, 3 – поляризатор, 4 – образец, 5 – анализатор, 6 – видео камера

Исследуемый образец закрепляется на юстировочном столике поляризационного микроскопа Carl Zeiss LMA 10. Образец представляет собой сегнетоэлектрический конденсатор с жидкими электродами – насыщенный раствор LiCl, на который с помощью высоковольтного усилителя Trek 20/20C подавался импульс электрического поля заданной формы (см. рисунок 3.2а, б, в).

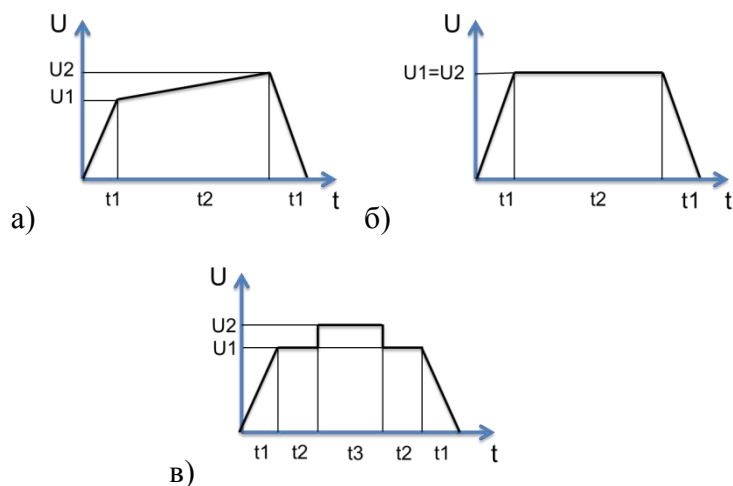


Рисунок 3.2 - Форма импульса: (а) растущее поле, (б) постоянное поле, (в) постоянное поле в заданном промежутке времени

3.3. Визуализация доменной структуры

Процесс переключения наблюдался с помощью видеокамеры iREZ 1300C фирмы GlobalMedia, соединенной с персональным компьютером. Использование видеокамеры iREZ 1300C и поляризационного микроскопа Carl Zeiss LMA 10, объектив 8х, позволило получить последовательные доменные конфигурации с хорошим пространственным разрешением (0,86 пиксель/мкм) и интервалом между кадрами примерно 70 мс. Также использовалась высокоскоростная видеокамера со скоростью записи 130 кадр/с. Обработка результатов переключения поляризации CLN проводилась на персональном компьютере с помощью программы VirtualDub-1.7.7. Для улучшения качества и увеличения контраста изображения из каждого кадра вычитался первый, соответствующий монодоменному состоянию образца.

Для визуализации статических доменных структур использовалась оптическая микроскопия и сканирующая лазерная конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния.

4. Результаты и их обсуждение

4.1. Определение порогового поля

Проведение последовательного исследования эволюции доменной структуры требует определения порогового поля исследуемого материала – поля, при достижении которого в образце начинается зародышеобразование и рост доменов. Для этого к образцу прикладывают линейное медленно растущее поле, одновременно регистрируется ток переключения и последовательность мгновенных доменных конфигураций. Пороговое поле определяется как поле, соответствующее моменту начала процесса переключения.

На рисунке 4.1 показана эволюция доменной структуры при переключении LN с РЕ-слоем, равным 1,7 мкм, в линейно растущем поле: образование зародышей под краем электрода, рост доменов с сохранением шестиугольной формы (см. рисунок 4.1а), формирование полосы нанодоменов впереди движущейся доменной стенки (см. рисунок, 4.1б) и коалесценция доменов (см. рисунок 4.1в). Следует отметить, что с ростом поля происходит уширение полосы нанодоменов впереди движущейся доменной стенки.

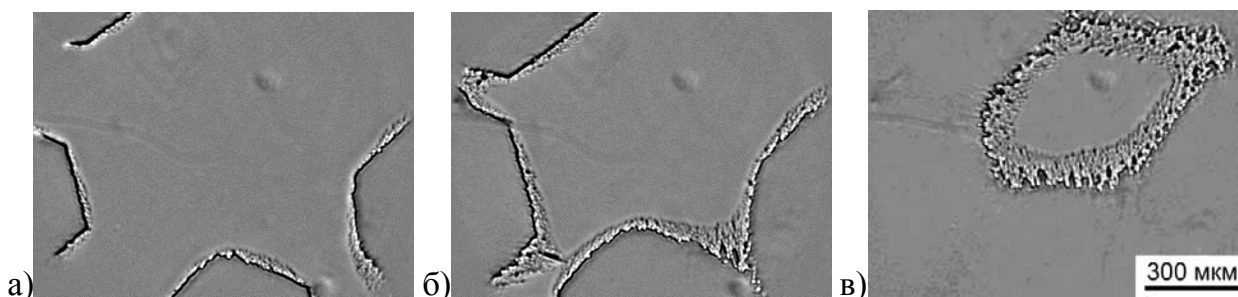


Рисунок 4.1 - Последовательность мгновенных доменных конфигураций при переключении CLN-РЕ в растущем поле. Время от начала переключения: (а) 13,5 с, (б) 14,2 с, (в) 15,1 с. Толщина РЕ слоя 1.7 мкм. Ширина изображения 4,2 мм

Поле, при котором появляется первый домен, называют пороговым. Величина порогового поля составила около 21 кВ/мм.

Затем проводилось переключение в растущем поле двух образцов с толщиной слоя, равной 3,4 мкм и 4,6 мкм. По результатам анализа экспериментальных данных было определено значение порогового поля для каждой толщины модифицированного поверхностного слоя (1,7; 3,4; 4,6 мкм), которое составило 21,0; 21,3; 21,6 кВ/мм соответственно (см. рисунок 4.2). Полученные значения хорошо аппроксимируются линейной зависимостью, что согласуется с теоретической моделью.

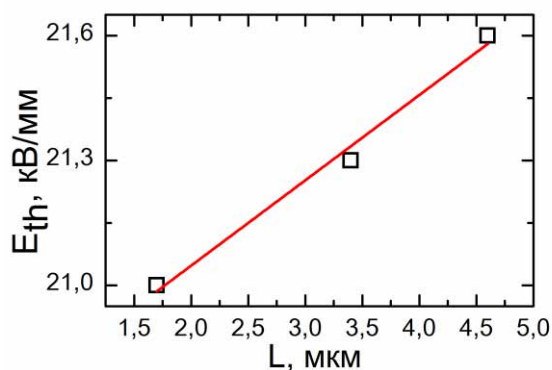


Рисунок 4.2 - Зависимость порогового поля от толщины модифицированного поля

Было отмечено, что эволюция доменной структуры зависит от величины внешнего поля, поэтому для детального исследования особенностей этого процесса была проведена серия экспериментов по переключению в постоянном поле разной напряженности.

За основную характеристику поля была взята ΔE , характеризующая превышение приложенного поля над пороговым:

$$\Delta E = E_{ex} - E_{th} \quad (4.1)$$

где E_{ex} – приложенное внешнее поле, E_{th} – пороговое поле.

4.2. Эволюция доменной структуры в постоянном поле в ниобате лития с толщиной РЕ-слоя 1,7 мкм

Для исследования эволюции доменных структур в постоянном поле к образцу был приложен импульс с переключающим полем в коротком промежутке времени, указанный на рисунке 3.2б.

Было обнаружено 2 основных типа кинетики доменных структур:

- 1) Формирование и рост «широкой доменной стенки» (wide domain boundary - WDB) в слабом и среднем поле ($\Delta E \approx 0$ кВ/мм, $\Delta E \approx 0.5$ кВ/мм);
- 2) Рост микро- и нанодоменных ансамблей в сильном поле ($\Delta E \approx 1$ кВ/мм).

4.2.1. Переключение в слабом поле

Процесс переключения в слабом поле ($\Delta E \approx 0$ кВ/мм) начинается с образования и роста нескольких изолированных доменов шестиугольной формы (см. рисунок 4.3а). На рисунке 4.4 приведена зависимость радиуса домена от времени переключения. Средняя скорость доменной стенки составила около 7 мкм/с. При радиусе домена более 20 мкм наблюдается ускорение роста домена до 32 мкм/с и потеря правильной шестиугольной формы (см. рисунок 4.3б). Ускорение движения доменной стенки обусловлено

формированием изолированных субмикронных доменов перед движущейся доменной стенкой с более высокой концентрацией вблизи Y^+ вершин (см. рисунок 4.3б).

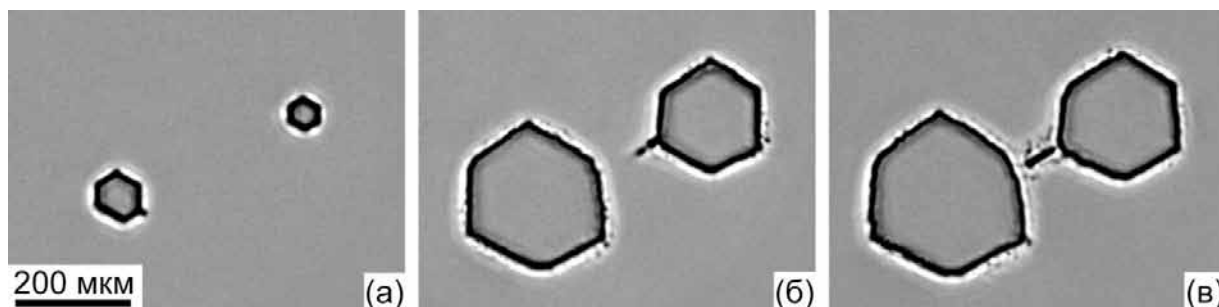


Рисунок 4.3 - Стадии переключения в слабом поле. Время от начала переключения: (а) 2,7 с, (б) 4,8 с, (в) 5,0 с

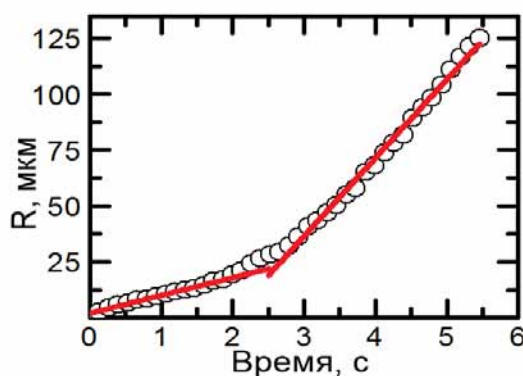


Рисунок 4.4 - Зависимость размера доменной стенки от времени переключения

В трех не смежных вершинах шестиугольника (Y^+) происходит формирование «доменных пальцев» (оптически различных микровыступов) (см. рисунок 4.5а).

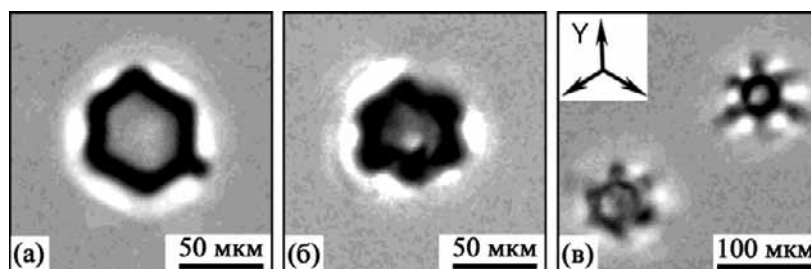


Рисунок 4.5 - Формирование выступа в активном угле. (а) Переключение в слабом поле, (б) переключение в среднем поле, (в) переключение в сильном поле

В CLN-PE визуализировалось аномальное слияние доменов. Узкий, оптически различимый доменный луч («стример»), соединяющий соседние домены, появился и быстро рос ($v \sim 500$ мкм/с) при расстоянии между доменами около

60 мкм (см. рисунок 4.3б). Этот процесс напоминает пиратский abordaj двух сближающихся кораблей, который ведет к значительному ускорению слияния доменов.

С помощью оптической микроскопии может быть различима шероховатая форма доменной границы (см. рисунок 4.6а). Методом КМКР была выявлена сложная нанодоменная структура, называемая узкая WDB (WDB - wide domain boundary) (см. рисунок 4.6б). Размер доменов в узкой WDB составляет 200-300 нм. Длина изолированных игольчатых нанодоменов в объеме составляет 20-50 мкм.

Известно, что метод КМКР позволяет визуализировать доменные стенки. Таким образом, анализ изображения позволяет выявить пространственную концентрацию доменов в такой структуре (см. рисунок 4.6б). Размер WDB характеризовался усредненным профилем концентрации стенок, измеренным перпендикулярно стенке. Значение полуширины составило около 12 мкм (см. рисунок 4.6в).

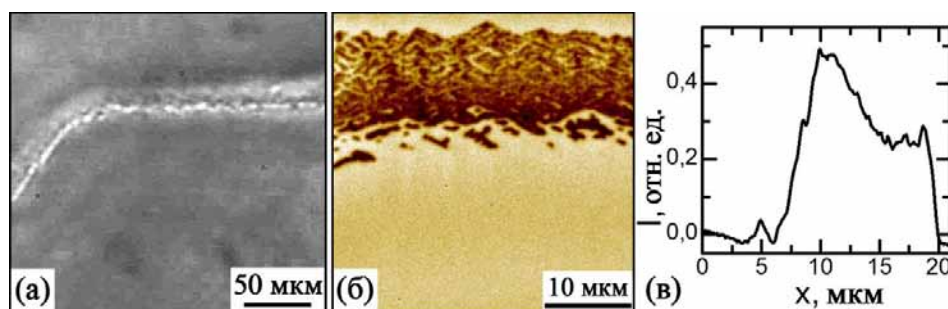


Рисунок 4.6 – Узкая WDB, (а) оптическая визуализация, (б) визуализация методом КМКР, (в) Зависимость интенсивности от расстояния

4.2.2. Переключение в среднем поле

Процесс переключения поляризации в среднем поле ($\Delta E \approx 0,5$ кВ/мм), так же как и в слабом поле, начинается с образования изолированных доменов шестиугольной формы, как показано на рисунке 4.7. Интенсивное зарождение доменов на вершинах шестиугольника привело к потере устойчивости правильной формы домена (предельный радиус составляет 20 мкм) (см. рисунок 4.8а), а также к формированию нанодоменной структуры перед движущейся стенкой и формированию широкой структуры WDB (см. рисунок 4.8б). Ширина WDB увеличивалась с увеличением размера домена (см. рисунок 4.8в).

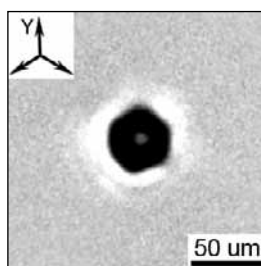


Рисунок 4.7 - Изолированный домен шестиугольной формы. Время от начала переключения 0,2 с.
Переключение в среднем поле

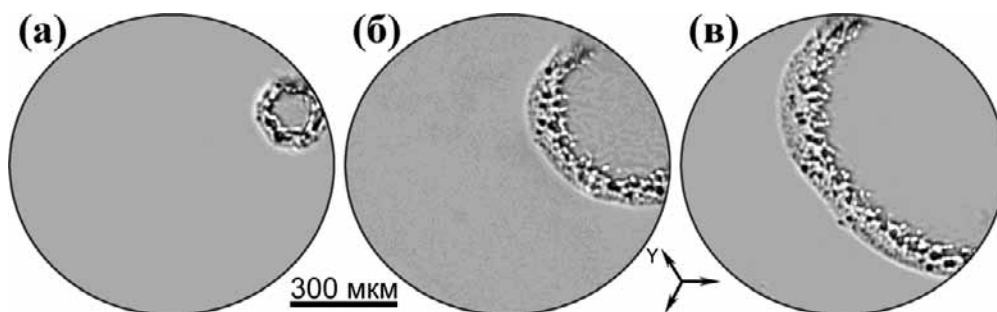


Рисунок 4.8 – Широкая WDB. Стадии переключения. Время от начала переключения: (а) 0,5 с, (б) 0,9 с, (в) 1,4 с. Переключение в среднем поле

Для характеристики эволюции WDB было выбрано два геометрических параметра в зависимости от времени: 1) радиус R – среднее расстояние от центра домена до заднего фронта WDB (см. рисунок 4.9а) 2) ширина $W(t)$ – расстояние между передним и задним движущимися фронтами WDB в Y^+ и Y^- направлениях (см. рисунок 4.9б).

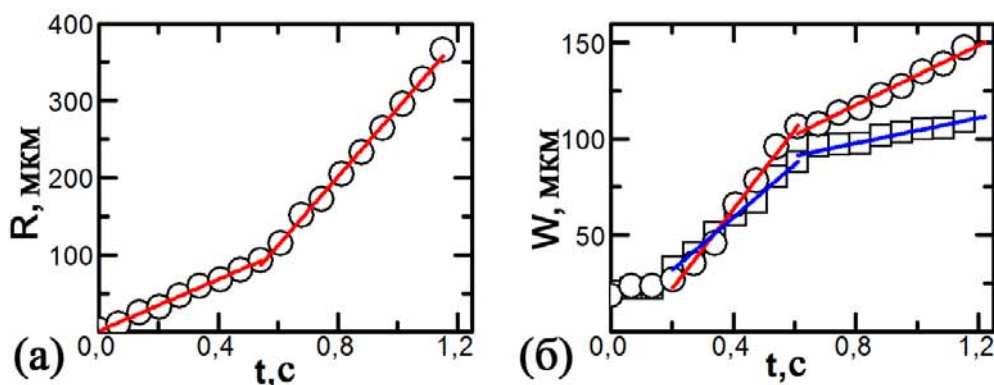


Рисунок 4.9 - Зависимости (а) радиуса доменной стенки (расстояния от центра шестиугольника до заднего фронта в Y^+ направлении) от времени переключения и (б) ширины доменной стенки в Y^+ (красная линия) и Y^- (синяя линия) направлениях от времени

Боковая скорость движения доменной стенки $dR(t)/dt$ резко увеличилась при достижении радиуса около 100 мкм (изменилась со 170 мкм/с до 440 мкм/с). Кроме того, рост ширины WDB - $W(t)$ замедлился в момент касания доменом края электрода. Наблюдалось уменьшение скорости в Y^+ направлении: с 210 мкм/с до 76 мкм/с; и в Y^-

направлении: со 140 мкм/с до 33 мкм/с. Максимальная ширина доменной границы составила около 150 мкм.

Была проведена обработка последовательности мгновенных доменных конфигураций, полученных в процессе переключения, и отмечены положения изолированных оптически различимых микродоменов, образующихся в полосе перед движущейся доменной стенкой (см. рисунок 4.10, а). С помощью функции автокорреляции определено характерное расстояние между доменами в Y направлении, которое составило 30 мкм (см. рисунок 4.10б, в).

Процесс переключения был остановлен и полученная статическая доменная структура исследована с помощью метода КМКР (см. рисунок 4.11). Расстояние между различимыми доменами (при регистрации мгновенных доменных конфигураций размером более 5 мкм) составляет около 30 мкм, что соответствует результатам, полученным с помощью функции автокорреляции (см. рисунок 4.10).

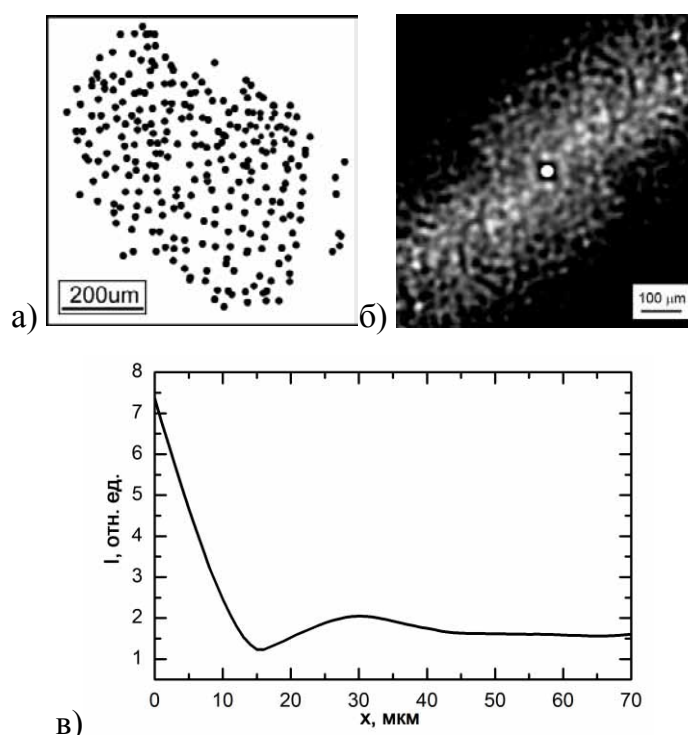


Рисунок 4.10 - (а) Положения микродоменов в полосе перед доменной стенкой, (б) функция автокорреляции, (в) сечение функции автокорреляции. Переключение в среднем поле

Было обнаружено, что область между различимыми доменами, аналогично переключению в слабом поле, заполнена нанодоменами с высокой плотностью (см. рисунок 4.11). Было измерено расстояние между ними, которое составило около 500 нм.

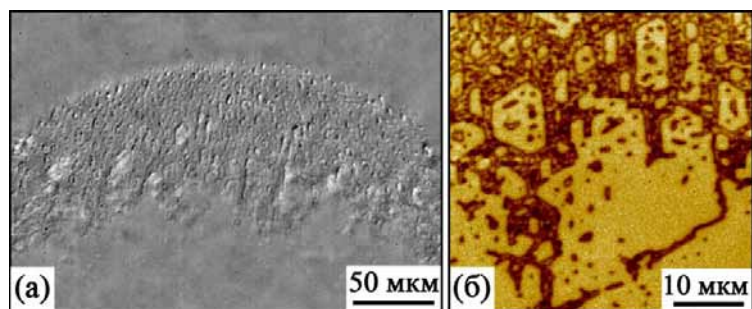


Рисунок 4.11 – (а) Статическая доменная структура в полосе перед движущейся доменной стенкой и (б) визуализация данной структуры методом КМКР

4.2.3. Переключение в сильном поле

Эволюция доменной структуры при переключении в сильном поле ($\Delta E \approx 1$ кВ/мм) изучалась с помощью использования высокоскоростной камеры с достаточным временным разрешением (время переключения составило около 200 мс). При этом наблюдался рост изолированных микро- и нанодоменных ансамблей. Механизм переключения изменился с непрерывного роста доменов на дискретное переключение (формирование изолированных доменов). На финальной стадии образовалась лабиринтная структура остаточных доменов в результате неполного слияния растущих доменов. Средняя скорость распространения фронта паутинообразной структуры (уширение ансамбля) составляла около 1700 мкм/с.

Было обнаружено, что зародыши имеют шестиугольную форму (см. рисунок 4.12а), при достижении размера ~ 40 мкм на всех углах шестиугольного домена образуются выступы (см. рисунок 4.12б), однако, на активных углах выступы длиннее. Далее наблюдается потеря шестиугольной формы домена (см. рисунок 4.12в) и формирование самоорганизованной структуры микро- и нанодоменов, называемую доменным ансамблем (см. рисунок 4.13).

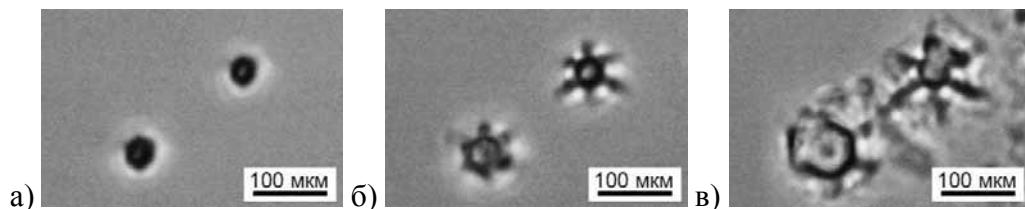


Рисунок 4.12 - Стадии эволюции изолированных доменов. Время от начала импульса: (а) 8 мс, (б) 15 мс, (в) 23 мс. Переключение в сильном поле

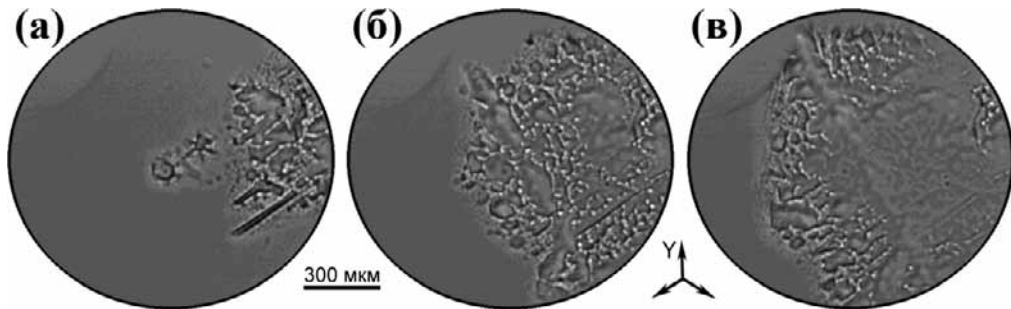


Рисунок 4.13 – Доменные ансамбли. Стадии эволюции доменной структуры. Время от начала импульса: (а) 23 мс, (б) 54 мс, (в) 77 мс. Переключение в сильном поле

Все полученные эффекты можно отнести к дискретным переключения (образование и рост изолированных нанодоменов) в связи с замедлением экранирования деполяризующего поля в кристалле с поверхностным диэлектрическим слоем [14]. Этот переключающий механизм контролируется 3D-зародышеобразованием (образованием изолированных нанодоменов). Замедление движения стенки обусловлено образованием шлейфа остаточного поля деполяризации (E_{rd}) за движущейся доменной стенкой. Пространственное распределение E_{rd} привело к 3D зародышеобразованию на расстоянии от доменной стенки, равной толщине диэлектрического слоя или глубине последнего домена в цепи. Эффект коррелированного зародышеобразования приводит к образованию квазирегулярной доменной структуры.

Появление нанодоменной полосы перед движущейся доменной стенки приводит к постоянному движению доменной стенки со стохастическим зародышеобразованием на ней. Пошаговая генерация в данном случае обусловлена слиянием движущейся стенки с большим количеством изолированных доменов.

Полное локальное переключение состоит из следующих трех этапов: 1) образование нанодоменов; 2) боковой рост; 3) слияние. Весь процесс может быть охарактеризован пространственно-неоднородным локальным временем переключения ($t_{loc.s}$).

Образовалась самоорганизованная доменная структура с плавным изменением усредненной спонтанной поляризации, так называемая широкая доменная граница. Эффективная толщина WDB равна:

$$W(E_s) = v(E_s) \cdot t_{loc.s}(E_s), \quad (4.2)$$

где $v(E_s)$ - боковая скорость WDB.

Поле, вызывающее увеличение эффективной ширины стенки, можно отнести к увеличению скорости фронта.

Было показано, что влияние E_{rd} приводит к замедлению бокового движения сближающихся доменных стенок, тем самым, препятствуя слиянию доменов. Расстояние взаимодействия также составляло величину, равную глубине диэлектрического слоя.

Процесс слияния может быть охарактеризован временем задержки t_d , которое необходимо для полного слияния соседних зародышевых доменов в нанодоменную цепочку. Целесообразно также определить время переключения t_s , которое необходимо для полного переключения всей области, охватываемой электродом.

Сценарий переключения зависит от соотношения между t_d и t_s .

Для $t_d < t_s$ кинетика доменов представляет собой рост широкой доменной границы.

При $t_d > t_s$ наблюдался только рост изолированного нанодоменного ансамбля. В этом случае доменная кинетика представляет собой образование и рост ансамблей из изолированных микро- и нанодоменов. Этот механизм был реализован при переключении в высоком поле.

Измеренные полевые зависимости нанодоменного распространения фронта (см. рисунок 4.14) были аппроксимированы по следующей формуле:

$$v(E_s) \sim \exp \left[\frac{E_a}{E_s - E_{th}} \right], \quad (4.3)$$

где E_a – поле активации.

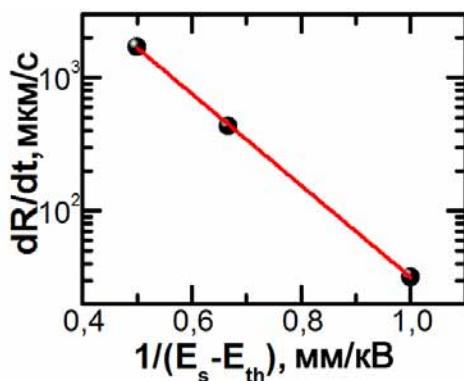


Рисунок 4.14 – Скорость роста доменной структуры в зависимости от обратного поля

Аппроксимация экспериментальных данных позволила получить следующие значения полей: $E_a = 3,4$ кВ/мм, $E_{th} = 20$ кВ/мм. Видно, что полученный плавный рост ансамбля резко отличается от роста изолированных доменов со скачкообразным движением стенки.

4.3. Эволюция доменной структуры в постоянном поле в ниобате лития с толщиной РЕ-слоя 3,4 мкм

В предыдущей главе детально была изучена кинетика доменной структуры в ниобате лития с модифицированным слоем протонного обмена толщиной 1,7 мкм. Разработанная методика исследования была применена для изучения следующих эволюции доменных

структур в ниобате лития с большей толщиной модификации поверхностного слоя 3,4 мкм.

В ходе эксперимента были выявлены следующие стадии эволюции формы доменов:

- 1) Формирование и рост узкой и широкой WDB ($\Delta E \approx 0$ кВ/мм, $\Delta E \approx 1,7$ кВ/мм);
- 2) Смешанная форма WDB ($\Delta E \approx 1,2$ кВ/мм).

4.3.1. Переключение в слабом поле

При переключении в слабом поле ($\Delta E \approx 0$ кВ/мм) доменная структура во многом напоминает доменную структуру образца с модифицированным слоем 1,7 мкм при слабом поле (см. рисунок 4.3). Наблюдается появление шестиугольных зародышей и их непрерывный рост (см. рисунок 4.15). В некоторый момент времени происходит изменение шестиугольной формы домен к девятиугольной. На рисунке 4.15в можно наблюдать появление «стримеров» от одного домена к другому.

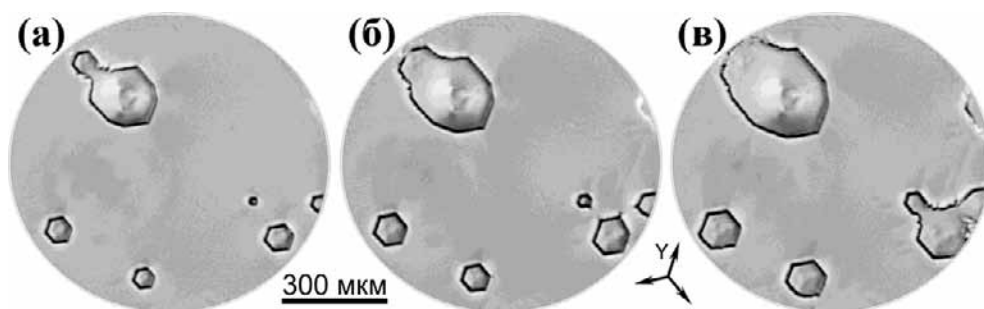


Рисунок 4.15 - Стадии эволюции доменной структуры. Время от начала импульса: (а) 30,4 с, (б) 89,5 с, (в) 113,8 с. Общее время переключения 120 с. Переключение в поле 21 кВ/мм

Для анализа скорости бокового роста доменной стенки была построена зависимость радиуса домена от времени переключения. Из зависимости $R(t)$ (см. рисунок 4.16) видно, что шестиугольники растут равномерно. Скорость бокового роста доменной стенки составила 0,4 мкм/с.

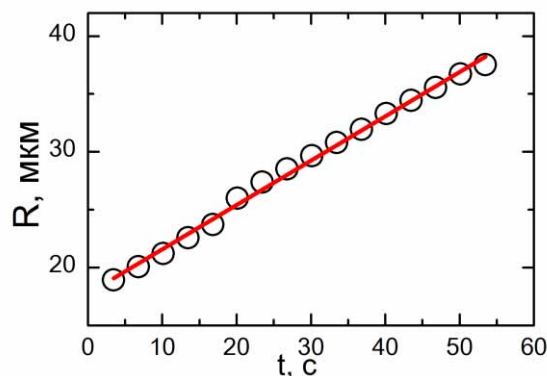


Рисунок 4.16 – Зависимость размера домена от времени переключения

Статическая доменная структура была исследована методом КМКР (см. рисунок 4.17). Ширина узкой WDB составила ~ 5 мкм.

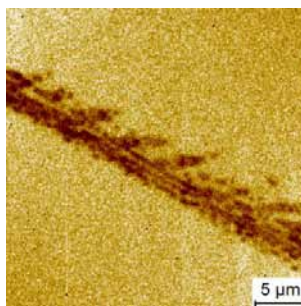


Рисунок 4.17 – Визуализация узкой WDB методом КМКР на поверхности Z+ на глубине 3 мкм

Сопоставив полученные данные, связанные с узкой WDB, можно сказать, что в образцах с разной толщиной РЕ-слоя (1,7 мкм и 3,4 мкм), но с одинаковыми значениями $\Delta E \approx 0$ кВ/мм, кинетика доменной структуры схожа. И в том и в другом случае переключение начиналось с образования и роста нескольких изолированных доменов шестиугольной формы. Наблюдалась изменение шестиугольной формы, а также появление стримеров при слиянии соседних доменов. Скорости бокового роста доменных структур, однако, заметно отличаются друг от друга: в первом случае скорость роста изменяется от 7 до 32 мкм/с, а во втором случае скорость составляет всего 0,4 мкм/с.

4.3.2. Переключение в сильном поле

Переключая в сильном поле при $\Delta E = 1,7$ кВ/мм, доменная структура имеет вид широкой WDB (см. рисунок 4.18). За краем электрода образуется зародыш шестиугольной формы, затем происходит уширение и рост широкой WDB. На рисунке 4.18 в наблюдается значительное увеличение ширины WDB при слиянии с доменов.

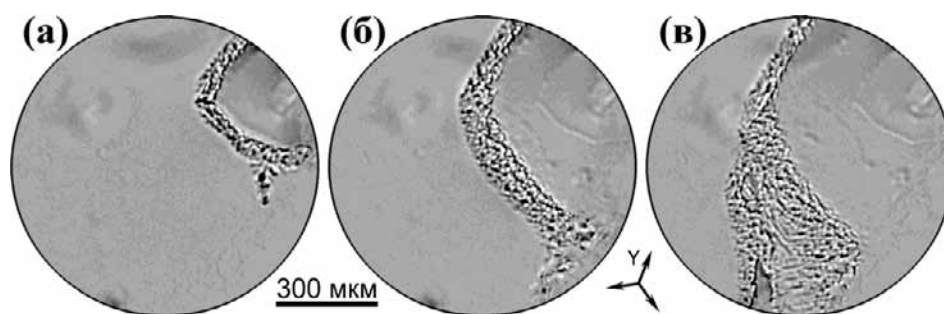


Рисунок 4.18 - Стадии эволюции доменной структуры. Время от начала импульса: (а) 0,7 с, (б) 2,4 с, (в) 4,0 с. Переключение в поле 23 кВ/мм

Для анализа роста доменной структуры были взяты следующие геометрические параметры доменной стенки: радиус R и ширина W доменной стенки.

Боковая скорость движения доменной стенки $dR(t)/dt = 60$ мкм/с (см. рисунок 4.19а). На рисунке 4.19(б) приведена зависимость ширины доменной стенки от времени, на которой виден излом при размере домена ~ 95 мкм в Y^+ направлении и 75 мкм – в Y^- направлении. Наблюдалось уменьшение скорости в Y^+ направлении: с 70 мкм/с до 10 мкм/с; и в Y^- направлении: с 58 мкм/с до 8 мкм/с. Максимальная ширина WDB (до слияния с образовавшимся перед движущимся фронтом «новым» доменом) составила 115 мкм.

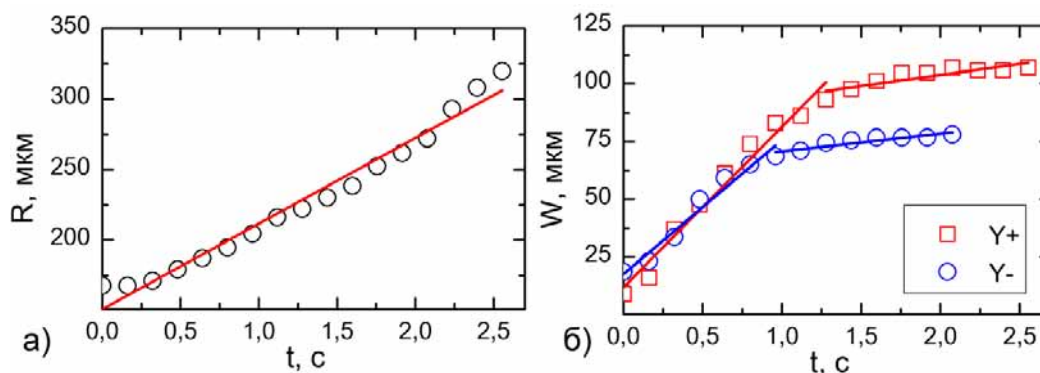


Рисунок 4.19 - Зависимости (а) радиуса доменной стенки (расстояния от центра шестиугольника до заднего фронта в Y^+ направлении) от времени переключения и (б) ширины доменной стенки в Y^+ (красная линия) и Y^- (синяя линия) направлениях от времени переключения

Несмотря на то, что у образцов разная толщина модифицированного слоя протонного обмена (1,7 и 3,4 мкм), а также разные значения ΔE (0,5 и 1,7 кВ/мм), тип эволюции переключения поляризации в постоянном поле одинаков. Наблюдалось образование и рост шестиугольного домена, после чего форма заметно изменялась и росла широкая WDB. На обоих графиках зависимостей $W(t)$ наблюдается излом, причем при одинаковом значении ширины 100 мкм.

Скорости бокового роста доменной структуры заметно отличаются: при РЕ-слое, равном 1,7 мкм скорость изменяется от 170 мкм/с до 440 мкм/с, а при РЕ-слое, равном 3,4 мкм скорость равна 60 мкм/с.

4.3.3. Переключение в среднем поле

Переключив в полях при $\Delta E \approx 0$ кВ/мм и $\Delta E \approx 1,7$ кВ/мм, было принято решение переключить в поле при $\Delta E \approx 1,2$ кВ/мм, чтобы изучить кинетику между двумя уже изученными стадиями эволюции.

Сначала наблюдалось зарождение шестиугольного домена с шероховатой доменной стенкой у края электрода, затем его рост. С противоположной стороны области переключения видна структура, состоящая из «доменных пальцев» (domain fingers) (см. рисунок 4.20). Длина самого длинного пальца составляет 290 мкм. Скорость роста доменных пальцев около 120 мкм/с.

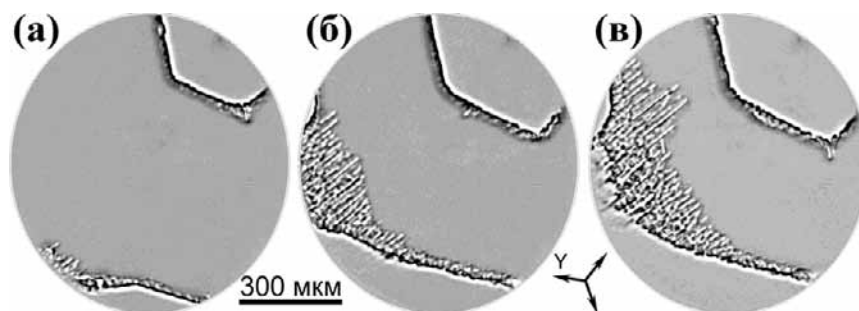


Рисунок 4.20 - Стадии эволюции доменной структуры. Время от начала импульса: (а) 26,0 с, (б) 30,4 с, (в) 31,7 с. Переключение в поле $\Delta E \approx 1,2$ кВ/мм

На рисунке 4.21 представлена зависимость размера доменной структуры от времени переключения. Боковая скорость роста узкой WDB составляет ~ 14 мкм/с, что значительно меньше, чем скорость растущих пальцев.

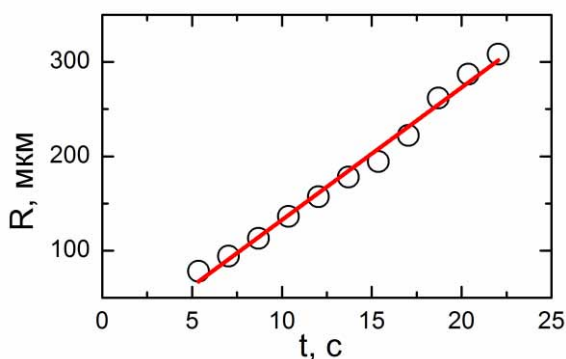


Рисунок 4.21 – Зависимость размера домена от времени переключения

В целом, можно сказать, что полученная структура состоит из двух видов доменных стенок: широкой и узкой WDB.

Проанализировав все полученные скорости бокового роста доменов в ниобате лития с модифицированным поверхностным слоем толщиной 3,4 мкм, был построен график зависимости скорости от обратного поля (см. рисунок 4.22). При аппроксимации экспериментальных значений активационным законом (4.3) было определено значение поле активации: $E_a = 3,2$ кВ/мм и $E_{th} = 20,3$ кВ/мм, что близко по значению, полученному для толщины модифицированного слоя 1,7 мкм.

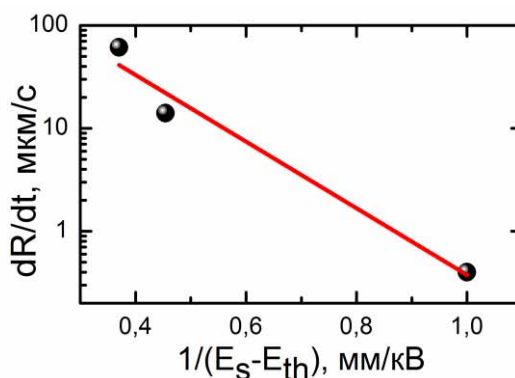


Рисунок 4.22 - Скорость бокового роста доменной структуры в зависимости от обратного относительного поля

4.4. Эволюция доменных структур в ниобате лития с толщиной РЕ-слоя 4,6 мкм

Эволюция доменной структуры при переключении ниобата лития с толщиной модифицированного слоя 4,6 мкм кардинально отличается от предыдущих переключений образцов с толщиной слоя 1,7 и 3,4 мкм. Главное отличие состоит в том, что переключение поляризации является дискретным.

При переключении в растущем поле было замечено (см. рисунок 4.23), что сначала образуются шестиугольные домены, которые дорастают до определенного размера, а затем в Y-направлениях растут стримеры, заполняя всю площадь под электродом.

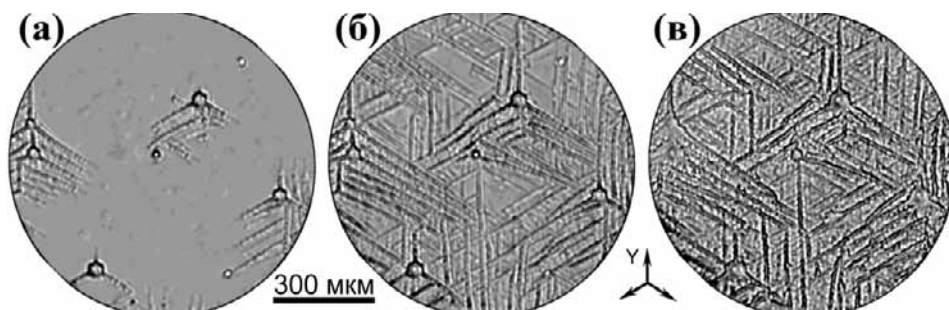


Рисунок 4.23 - Стадии эволюции доменной структуры. Время от начала импульса: (а) 11,7 с, (б) 15,0 с, (в) 21,0 с. Поле: (а) 22,1 кВ/мм, (б) 22,2 кВ/мм, (в) 22,4кВ/мм.

При переключении в постоянном поле были выявлены следующие стадии эволюции доменной структуры:

- 1) Рост доменных ансамблей с образованием стримеров в трех Y^+ направлениях ($\Delta E \approx 1,4$ кВ/мм);
- 2) Рост доменных ансамблей с образованием стримеров в шести Y -направлениях ($\Delta E \approx 2,4$ кВ/мм).

4.4.1. Переключение в среднем поле

При переключении поляризации (при $\Delta E \approx 1,4$ кВ/мм) эволюция доменной структуры начинается с образования шестиугольного зародыша, затем в трех Y^+ направлениях начинают расти стримеры. Затем вся структуры покрывает область под электродом данными доменными ансамблями.

За основную геометрическую характеристику взят предельный размер домена, то есть размер, при котором еще не появились стримеры. В среднем (по трем измеренным шестиугольникам) предельный размер составляет около 16 мкм (см. рисунок 4.24). Обнаружено, что переключение носит дискретный характер: происходит формирование и рост цепи изолированных микродоменов, которые затем сливаются и образуют узкий доменный луч – стример. Плотность доменов в цепи составляет $0,05 \text{ мкм}^{-1}$.

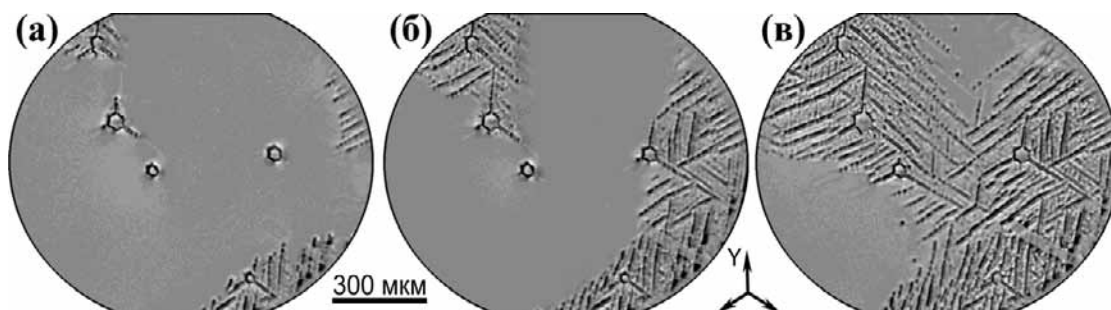


Рисунок 4.24 - Стадии эволюции доменной структуры. Время от начала импульса: (а) 11,5 с, (б) 13,1 с, (в) 16,0 с. Переключение в поле 23 кВ/мм

4.4.2. Переключение в сильном поле

Переключение производилось в сильном поле (при $\Delta E \approx 2,4$ кВ/мм) с формой импульса, указанной на

Рисунок 3.2в. Переключение начинается с появления зародышей шестиугольной формы, затем происходит рост стримеров, и не только в Y^+ -направлениях, а также в Y^- направлениях. Предельный размер шестиугольного домена в среднем по пяти зародышам составляет около 10 мкм (см. рисунок 4.25).

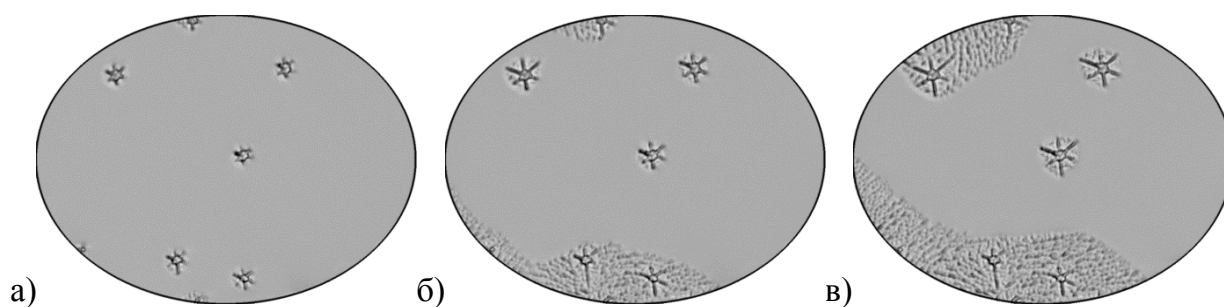


Рисунок 4.25 - Стадии эволюции доменной структуры. Время от начала импульса: (а) 5,19 мс, (б) 5,46 мс, (в) 5,66 мс. Переключение в поле 24 кВ/мм

Вместе со стримерами появляются и растут доменные ансамбли (см. рисунок 4.26). Такая структура напоминает ранее обнаруженную паутинообразную структуру микродоменов при переключении танталата лития с толстым искусственным диэлектрическим слоем (см. раздел 1.1.3). Обнаружено, что стримеры в Y^+ направлении длиннее, чем в Y^- . Похожая доменная структура, похожая на дендриты, была обнаружена в SLN при повышенной температуре [15].

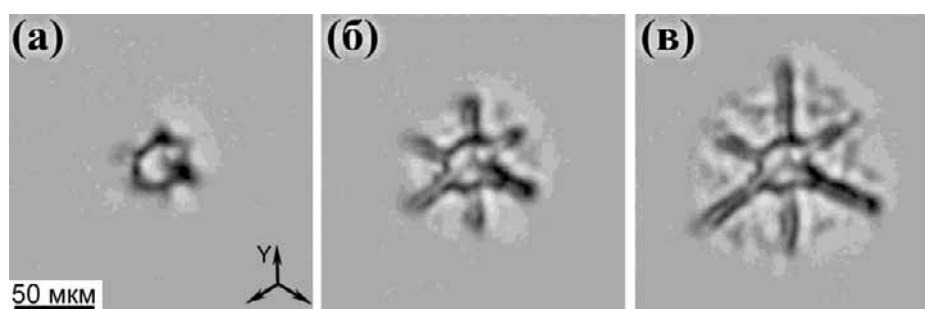


Рисунок 4.26 - Стадии эволюции изолированных доменов. Время от начала импульса: (а) 15,13 мс, (б) 15,46 мс, (в) 15,66 мс. Переключение в поле 24 кВ/мм

Полученная статическая доменная структура была исследована методом КМКР (см. рисунок 4.27), откуда видно, что переключение является дискретным.

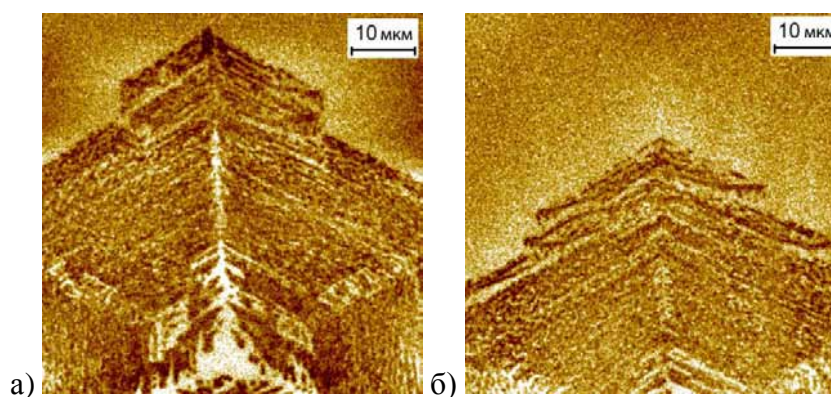


Рисунок 4.27 - Паутинообразная доменная структура на глубине 5 мкм от поверхности (а) Z+, (б) Z-

Таким образом, при одной и той же толщине модифицированного поверхностного слоя (4,6 мкм), но при разных значениях ΔE (1,4 и 2,4 кВ/мм), обнаружена схожая кинетика роста доменной структуры. И в том, и в другом случае переключение начиналось с образования шестиугольных зародышей, после чего росли стримеры в Y направлениях. Предельные размеры шестиугольников изменяются от 10 до 40 мкм. Главное отличие состояло в том, что в первом случае стримеры росли лишь в трех направлениях, а во втором – во всех шести. В обоих случаях переключение является дискретным. Похожие шестиугольные домены с фингерами на всех шести углах наблюдались на ранних стадиях переключения в образце с РЕ-слоем толщиной 1,7 мкм при $\Delta E \approx 1$ кВ/мм (см. рисунок 4.12).

Выводы

Проведенные исследования кинетики доменной структуры в монокристаллических пластинах конгруэнтного ниобата лития с поверхностным слоем, модифицированным методом протонного обмена, позволили сделать следующие основные выводы:

1. Установлено, что увеличение порогового поля пропорционально толщине модифицированного слоя.
2. Показано, что при переключении поляризации в растущем поле независимо от толщины РЕ-слоя кинетика доменной структуры начинается с появления и роста шестиугольных доменов;
3. Установлено, что в образцах с толщиной модифицированного слоя 1,7 и 3,4 мкм наблюдается два типа эволюции доменных структур: 1) рост «широкой доменной границы» (wide domain boundary - WDB) в слабом и среднем полях и 2) формирование микро- и нанодоменных ансамблей в сильном поле.
4. Обнаружено, что в образцах с толщиной модифицированного слоя 4,6 мкм реализуется дискретное переключение, и формируются паутинообразные доменные структуры, состоящие из изолированных доменов.
5. Показано, что полевые зависимости скорости распространения фронта нанодоменов могут быть аппроксимированы активационной зависимостью с полем активации $E_a = 3,3 \pm 0,1$ кВ/мм.

Список использованных источников и литературы

1. Фесенко Е. Г., Гавриляченко В. Г., Семенчев А. Ф. Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов. РД.: Ростовский университет, 1990. - 192 с.
2. Miller R. C., Weinreich G. Mechanism for the sidewise motion of 180° domain walls in barium titanate // *Phys. Rev.* – 1960. - V. 117, № 6. - P. 1460-1466.
3. Шур В. Я., Румянцев Е. Л. Исследование кинетики субмикронных и нанодоменных структур в сегнетоэлектрических монокристаллах при внешних воздействиях. — Е.: б. и., 2007.
4. Shur V. Ya., Gruverman A. L., Letuchev V. V., Rumyantsev E. L., Subbotin A. L. Domain structure of lead germanate // *Ferroelectrics*. - 1989. - V. 98 - P. 29-49.
5. Shur V. Ya., Shishkin E. I., Rumyantsev E. L., Nikolaeva E. V., Shur A. G., Batchko R., Fejer M., Gallo K., Kurimura S., Terabe K., Kitamura K.. Self-organization in LiNbO_3 and LiTaO_3 : formation of micro- and nano-scale domain patterns // *Ferroelectrics*. - 2004. - V. 304. - P. 111–116.
6. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. – М.: Мир, 1965. - 555 с.
7. Korkishko Yu. N., Fedorov V.A. Ion exchange in single crystals for integrated optics and optoelectronics // Cambridge International Science Publishing. - 1999 - P.516.
8. Ridah A., Bourson P., Fontana M., Malovichko G., The composition dependence of the raman spectrum and new assignment of the phonons in LiNbO_3 // *J. Phys. condens. Matter*. - 1997. - V.9. - P. 9687-9693.
9. Shur V. Ya., Nebogatikov M. S., Alikin D. O., Zelenovskiy P. S., Sarmanova M. F., Ievlev A. V., Mingaliev E. A., Kuznetsov D. K., Investigation of the nanodomain structure formation by piezoelectric force microscopy and raman confocal microscopy in LiNbO_3 and LiTaO_3 crystals // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 110. – № 5. – P. 052013.
10. Matthias B. T., Remeika J. P. Ferroelectricity in the ilmenite structure // *Phys. Rev.* – 1949. - V. 76. - № 12. - P. 1886-1887.
11. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. - М.: Наука, 1987. – 264 с.
12. Кузьминов Ю. С., Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики. – М.: Наука, 1975. – 224 с.
13. Camlibel I. Spontaneous polarization measurements in several ferroelectric oxides using a pulsed-field method // *J. Appl. Phys.* – 1969. - V. 40. - № 4. - P. 1690-1693.

-
14. Shur V. Ya. Nano- and micro-domain engineering in normal and relaxor ferroelectrics, in: Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials. Synthesis, properties and applications. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2008, P. 622 - 669.
 15. Shur V. Ya., Chezganov D. S., Nebogatikov M. S., Baturin I. S., Neradovskiy M. M.. Formation of dendrite domain structures in stoichiometric lithium niobate at elevated temperatures // J. Appl. Phys. – 2012. – V. 112. – P. 104113.